液体窒素利用者のための

2008.4

分子科学研究所

機器センター

目　　　次

１．液体窒素を取扱うときの注意

実験室で窒素という場合は液体及び気体の両方を称し，特にガスを表したい場合は，窒素ガス，液体のときは液体窒素という。

液体窒素は寒剤として研究室で広く使用されている。ここでは，その性質および取り扱いを記す。

1) 凍傷を防ぐ

液体窒素の温度は大気圧下で 77K（－196℃）であるため，取り扱うときは保護眼鏡および凍傷防止のため革手袋を使用する。軍手は液が浸みこむので危険である。液体窒素を少量手にこぼしても，手の上皮を蒸発窒素ガスが保護するため危険はないが，液体窒素で冷却した金属を手で握ればガスの保護がないため，手はくっついてしまう。これを離したときは焼火箸を握ったのと同じようなやけどを起こす。

2) 実験室内の換気に注意

閉めきった部屋で大量の液体窒素を使用するときは，十分な換気を行わないと室内の空気の組成は変化する。すなわち蒸発した窒素ガスは，そのまま室内に滞留する。

空気中の酸素濃度は通常 21％である。大気圧下（760 ㎜ Hg）では酸素の分圧は 760 ㎜ Hg×0.21＝160 ㎜ Hg となる。酸素濃度が 18％（137 ㎜ Hg）にまで減少すると，個人差はあるが一般に身体に不快感をもよおすといわれている。窒素ガスは呼吸しても害はないが，窒素ガスの濃度が高くなると酸素欠乏による障害をきたす。

液体窒素を密閉した室内で使用するときは，換気扇を使用するか蒸発ガスは導管等で戸外へ放出する対策が必要である。

3) 容器を密閉してはいけない

容器には開放型と密閉型があり，密閉型を使用するときは，取扱説明書をよく読んでおくことが必要である。どのような容器でも熱の侵入はあるので，液体窒素の蒸発はおきる。この時の蒸発熱の寒冷と外部からの熱侵入とが平衡して，一定の温度がたもたれる。もし密閉して蒸発熱による寒冷がなくなれば，液体の温度は上昇する。もし容器が 33 気圧に耐えれば，液温が－145℃まで上昇する。この温度を超えた瞬間ガス化して約 650 倍の体積になるので危険である。

4) 移充填のときは，ゆっくり注入

液体窒素を他へ移しかえるときは，液体が飛び散るのでゆっくり注ぐ。100℃の水 1 g を蒸発させるには，539 カロリーの熱量が必要である。液体窒素 1 g を蒸発させる

には，50 カロリーでよい。これを常温まで，あたためるにしてもわずか 100 カロリーあればよい。このように液体窒素は水と比較すると潜熱は 1/10, 顕熱は 1/2 しかない。注入するときは液滴を外へ飛び散らさないようにゆっくり注いで大切に使用すること。また容器に急激な熱変化を与えることは，容器によい影響を与えないばかりでなく，トラブルの原因にもなる。

5)　材料の選択

液体窒素に直接触れたり，蒸発ガスが通過する部分の材料は低温脆性のないものを選ぶ。脆性破壊は目に見える大きな変形がなく，突発的に発生するので危険である。低温脆性のない材料として，銅，アルミニウム，オーステナイト系ステンレス鋼，ＦＲＰ（ガラス繊維強化樹脂）がある。実際の装置に使用される材料は法律で規制されているので問題はないが，常温の鉄鋼に液化ガスがもれて冷却されたときは，亀裂を生じる。材料は温度が低下すれば収縮する。

熱膨張率の異なる材料の組合せの場合，熱収縮による応力を考慮しないと損傷を生じることがある。一般に常温から液体窒素温度まで冷却すると長さ１ｍにたいして３～５㎜の収縮がある。このため低温で用いられるバルブは外側の弁体よりスピンドル部分が低温になっているので，この状態で弁を閉めると弁全体が常温になった場合，スピンドルの延びが大きいためシート面にくい込んで堅くなり，開かないことがある。逆に常温で正常に閉止した弁が液体窒素の侵入によりスピンドルが冷却され漏れることがある。

6)　純度の低下がある

純粋な窒素は 77.33K（１気圧）の沸点を有するので，温度定点として使用される場合がある。液体窒素の液面が空気に触れると，急速に酸素等がとけ込み沸点上昇がおきる。液体窒素の保管が悪く，純度の悪い液体窒素は窒素分の多いガスが先に蒸発するため，次第に酸素濃度が高くなり，窒素だと思ったものが酸素の富んだ窒素になっていることもある。

一般に液体窒素を使用するときは，それの物理的現象を利用することを目的としているため，化学変化を伴う事に関しての注意はほとんど無視されているので，注意を喚起するため事故例を紹介しておく。『日本原子力研究所東海研究所のリニアック・ターゲット室で低温照射容器内に残っていた液体窒素が爆発した。液体窒素で冷却したニッケル錯塩試料にガンマー線照射を行った後，容器を取り出そうとしたとき，厚さ５cm の断熱材としていた発砲ポリスチロールが発火して燃えはじめた。これを吹き消したが容器内で爆発がおこり，ステンレス鋼製容器は変形し内部の銅製枠が天井まで飛びあがった。原因を究明した結果，液体窒素中に溶けた空気中の酸素がガンマー線

照射のためオゾンとなり，液体窒素の自然蒸発とともに次第に濃縮され，これが有機物と接触し発火を伴って爆発したことが分かった。』幸いに人命には異常がなかったが，このような事もあるので，貯蔵時には容器の蒸発口をバブラーにつないで，空気に触れないなどのような工夫が大切である。

7)　氷結によるトラブル

液体窒素を使用するときには，水分の浸入を防止する必要がある。水分（この水分は単なる H_2O ではなく，不純物を溶解しているもの）は大気中の不純物に影響される。これらが凝縮・固化して，弁の開閉がスムーズに行われなくなったり，系内の配管部では閉塞をおこす。液体窒素でものを冷やすときは，容器を完全に乾燥させてから注ぎこむこと。

8)　断熱材と性能

配管を断続的に冷却，昇温を繰返す配管のまわりは断熱材でタイトに包まれており，熱膨張係数の差から，隙間ができ，そこへ外気が侵入して，断熱材に水分が付着する。そして断熱材の性能が下がる。吸湿した断熱材は熱損失が大きい。一方，液体窒素を断続的に少量使用する短い配管は保冷せずに裸で使用することが多い。裸の場合は外壁に霜がつくので，断熱効果がある。

また真空断熱は断熱方式として一般的である。真空度が悪くなったら，再排気するだけで容器の性能が回復する。断熱性能を測定する方法は蒸発ガスをパイプで外部に取り出し，その量を流量計で読みとる方法と，容器を全閉して圧力上昇による測定方法とがある。

このような方法で定期的に蒸発量をチェックする。たまに，液体窒素容器は断熱不良を生じて，激しく沸騰して容器を破壊する。この種の事故は統計に表れていないが，数多く発生している。その原因は断熱不良，次いで安全弁や放出弁の水分による固化，第３番目は過充填（容器は内容積 100ℓのものでは最大 90ℓまで充填すると法で決められている）が原因である。容器の強度がボンベに比べて，きわめて弱いため低い圧力（数気圧）で裂けるからである。この種の事故が表面に出ないのは，容器の破損に止まり，人的災害がきわめて少ないからである。

9)　突沸現象が起きることもある

容器の真空度が良いにもかかわらず，突然爆発的に蒸発することを経験することがある。これは Super-heating の現象である。窒素が純粋であり，容器に汚れがない時は，液の内部で蒸発の核となる気泡が発生しにくく蒸発はほとんど液の表面でのみ行われるため，液の下部から沸騰が抑えられて過熱状態となり，それが，なんらかの刺

激で急に下部から沸騰を起こす。Super-heating を防ぐには，この沸騰のための核を作ってやることが必要である。一例を上げると，新しい容器の場合グリースをベンジンで溶かして，内部に塗布してやるとよい。また液体窒素中に霜等が混入しているときは，突沸は起こりにくい。

２．液体窒素容器の種類

容器は開放型容器と一般的に自圧式容器と呼ばれている密閉型容器とがある。通常実験室で使用される容器の容量は　1ℓ　～　250　ℓ　までである。蒸発損失は５ℓ容器で４％／日，120ℓ容器で２％／日程度である。容器は内・外壁間は真空で構造上，横振れに弱いので，容器の移動時には，特にこの点に注意する。

1)　開放型容器

内槽の材質は硬質ガラス，金属，FRP（ガラス繊維強化樹脂）で分けられる。硬質ガラス容器は室温からのガラスを通しての熱放射をさえぎるために，真空に面した壁面を銀メッキしている。容量は 15ℓ程度までで比較的大型のものは金属製である。金属製デュワーの材料はアルミ製が一般的である。

2)　自圧式容器（密閉型容器）

金属製で容量は 50ℓ，120ℓ，250ℓ，の３種類が一般的である。開放容器の汲み出しは，窒素ガスボンベを加圧源としてサイフォンを使用して汲み出すが，自圧式容器は自分自身の液体を容器に内蔵した加圧コイルに導いて蒸発させ，これを加圧源とする。したがって，ボンベを必要としないため，研究室においては，この自圧式容器を好んで使用するようになった。この容器は密閉型構造のため，高圧ガス保安法の規制を受ける。内槽はステンレス，ケーシングは炭素鋼を使用し内槽，内・外壁の空間は特殊断熱材を使用した真空構造となっている。

V_1，液取出し弁　；　液体を汲み出す時に使用する。

V_2，ガス放出弁；　内槽のガス空間の内圧を下げるための弁で通常液体を貯蔵する時は全開にしておく。液体の純度を保持したい時は，容器の蒸発が安定したのを確かめて，末端に逆流防止弁をつけるとよい。

V_3，昇圧弁　　；この弁を開くと液体が加圧コイルに入り気化して内圧を上昇させる。

次に自圧式容器の使用法を記す。

自圧式容器の使用法

(1) LN_2を自圧式容器に充填する場合

① V_1，V_3を閉め，V_2を開ける。（容器保管時の弁の状態）

② LN_2充填キャップ（液面計を兼ねているタイプが多い）をはずしLN_2を充填する。

③ 充填後キャップをかぶせる。（水滴が付着しているときは拭きとり乾燥させる）

(2) LN_2を自圧式容器から取り出す場合

① V_2を閉める。V_1を開ける。

② V_3を少しずつ開ける。加圧コイルにより気化したN_2ガスが内圧を上昇させる。
圧力計，LN_2の出具合をみながらV_3を調節する。（圧力は 0.02～0.05 MPa 程度）
必要量のLN_2を汲み出したら，

① V_3を閉める。V_2を開ける（開けることを忘れるな！）

② V_1を閉める。

3）　容器の保守管理について

容器は一般に使用することにより劣化する。しかしその処置が適切であれば，劣化は少なくてすむ。出来れば，点検および整備を計画的に行い，その履歴を記録しておくとよい。点検の具体的実施は腐食，磨耗，蒸発量などの状況，圧力計等の計器類の精度，安全弁の作動状況を点検する。管理上の点では，新人の教育，保全用具の点検，整備点検表の作成および解析などである。容器の全般的な注意事項として容器置場，容器の取り扱い方，および高圧ガス保安法による規制を項目に分けて述べる。

ａ．容器置場

(1)　夏の直射日光，ストーブ，その他，熱せられた床や溶接，溶断等の場所におかない。

(2)　容器を長期間風雨にさらしたり，土砂等がかかりやすいところに放置してはい

けない。

(3)　地下室や換気の悪いところに容器をおいてはいけない。少量の漏れでも蒸発すると多量のガスになる。

(4)　液体窒素を貯蔵あるいは使用する設備の内部に入る場合は，あらかじめ空気で充分置換し，安全を確認してから入ること。

(5)　容器の近くには，下記の品を常に使用できる状態に整備しておくとよい。

①　革製の手袋および保護眼鏡

②　凍傷の場合の応急医薬品

③　懐中電燈

④　ドライヤー

⑤　酸素濃度計

b．容器の取扱いと安全のための措置

(1)　容器は常に清潔に注意深く取り扱う。

(2) 移充填は通風のよいところで行う。密閉した部屋で使用する場合は酸素濃度計を設置する。

(3)　安全弁，破裂板等の安全装置に水滴が付着，凍結することのないようにする。

(4)　容器外部に内容ガス名を記入しておく。

(5)　誤って容器を倒したり，衝撃を与えた場合は外観上異常がなくても，内部構造に異常を起こしている可能性もあるので，記録して取り扱いに注意する。

(6)　液をこぼしたり漏れを放置してはいけない。液体窒素の液が床にかかると塗装をしているところは塗装がはげ，床のコンクリートにも損傷を与えるので取り扱う場所の床にステンレス板等を貼りつけると良い。

(7)　取り扱い中，液体窒素で凍傷した場合，皮膚が赤くなっただけとか，水泡が小さいときは痛みが取れるまで，冷水につけ『ワセリン』等を塗布する。大きな水泡の場合は患部を水につけてから，冷湿布をして，病院で手当てを受ける。

(8)　運搬の際，エレベータでの同乗はなるべく避ける。

c．高圧ガス保安法による規制

密閉型容器は高圧ガス保安法に基づく超低温液化ガス容器（高圧ガス保安法容器保安規則での名称）のため容器および付属品（バルブ，安全弁）は定期的に検査を受けなければならない。

3．分子研における液体窒素利用のしくみ

まず，液体窒素を利用しようとする人は，機器センターの寒剤担当者にその旨を伝える。液体窒素を利用しようとする場合、下記の『液体窒素利用規定』の項にしたがっ

て使用する。毎年年度初めに新人のための講習会を行っている。新たに液体窒素を使用する人はこの講習を受けるか，年度途中の場合は直接センター職員（寒剤担当者）の指導を受ける。

1） 液体窒素利用規定

1. 液体窒素使用者は，『液体窒素利用者講習会』を受講すること。
   受講終了者には，ユーザーバーコードを発行する。ただし、すでに所属グループでこれらを所有している場合は必要時だけ発行する。
2. 施設利用等で無登録の所外者が使用する時は，液体窒素利用者講習会の受講終了者立会のもとに行うこと。
3. 液体窒素容器を新規に購入する場合は，予め機器センターに申し出ること。
4. 液体窒素容器は登録しなければ使用できない。登録した容器には，ベッセルバーコードを発行する。規格に適合しない容器は登録できない場合がある。
5. 汲み出しは，バーコードリーダーを使用し，下記の『液体窒素汲み出し手順』に従って行うこと。
6. 汲み出しは原則として勤務時間内に行うこと。（平日午前９時～午後５時）
7. 異常時は，直ちに機器センター職員（寒剤担当者）に連絡すること。

ユーザーバーコード（数値６桁）

ベッセルバーコード（数値８桁）

2） 液体窒素汲み出し手順

液体窒素を汲み出す際は，次の手順に従って操作をして下さい。

1. 作業準備
   容器をはかり中央（表示枠より絶対にはみ出さないように）に載せ，容器内にフレキシブルチューブを挿入して下さい。
2. 充　填

(1)　満量充填の場合

コントローラーのバーコードリーダーにて，ユーザーおよびベッセルバーコードを読み取り、点滅する START ボタンにタッチする。（読み取りの順番はどちらでも構わない）

液体窒素は自動的に充填が開始されます。『GROSS』値がTARGET 値に達すると充填が終わり，使用量が自動記録され，電子ブザーが鳴ります。

(2)　必要量充填の場合

コントローラーのバーコードリーダーにて，ユーザーおよびベッセルバーコードを読み取りスタートボタンにタッチする。液体窒素は自動的に充填が開始されます。必要量の液体窒素が充填されたのを『NET』値で確認したとき，直ちに，STOP ボタンを押して下さい。

充填が終了し，使用量が自動的に記録され，電子ブザーが鳴ります。

注）　計量中（計量ボタンを押してから電子ブザーが鳴るまでの間）は、むやみに画面に触れないで下さい。

注）　充填場付近は禁煙です。

3.　作業終了

電子ブザー音を確認したあと，フレキシブルチューブを容器からはずし，容器をはかりから降ろす。この時､ブザー音が止まります。(フレキシブルチューブは元の位置に戻す)

※　供給所要時間＝100 ℓ で 30 分～40 分程度

4.　異常時

(1)　『GROSS』値が TARGET 値になっても液体窒素が出ている時は，元弁（緊急閉止弁）を締めて，下記へ連絡して下さい。もし，弁に手が届かないときは近くの脚立を使って元弁を閉止して下さい。

(1)　容器を降ろしても，まだ，ブザーが鳴っている時，または，その他の異常を発見したときは，早急に下記へ連絡して下さい。

連絡先　　機器センター　　内線 7471 または 4553　　携帯　090-4082-6162

参考）1. 液体窒素供給価格　６３円／ℓ　平成 20 年 4 月現在

2. 液体窒素自動供給装置のステータスモニターは下記のアドレス

URL　http://ln2moni.ims.ac.jp　　現在サービスを公開中